

Monte-Carlo 拟合算法及其在电子动量谱学 实验数据处理中应用的研究*

张 哲¹⁾ Kyle Oberfell²⁾ 韩先明²⁾ 陈向军^{1)†}

1) (合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

2) (Department of Physics & Astronomy, Butler University, Indianapolis, IN 46208, USA)

(2009 年 4 月 23 日收到; 2009 年 6 月 4 日收到修改稿)

介绍了一种新的 Monte-Carlo 曲线拟合算法, 由于新算法具有比其他迭代算法拟合更加稳定的优势, 解决了电子动量谱学实验数据处理中遇到的电离能谱能峰叠加引起的拟合效果不佳的问题. 利用 VB 语言编写的基于以上方法的拟合程序处理 CF_2Br_2 分子的动量谱学实验数据, 与基于 Levenberg-Marquardt 算法的 PeakFit 软件处理的结果进行比较, 结果明显优于后者, 并由此明确的重新指认了之前动量谱学方法无法指认的 CF_2Br_2 分子的价壳层最外四个轨道 $4b_2$, $2a_2$, $4b_1$ 和 $6a_1$ 的排序, 肯定了 Hartree-Fock 和外价壳层格林函数方法 (OVGF) 的理论计算结果, 而修正了光电子谱学实验的指认.

关键词: 电子动量谱, Monte-Carlo 方法, CF_2Br_2 , 轨道排序

PACC: 3480D, 0650

1. 引 言

电子动量谱学实验是上世纪 70 年代发展起来的一项原子分子物理实验技术, 通过探测特定实验条件下的 $(e, 2e)$ 电子分子碰撞电离过程, 同时获得靶分子的电子轨道能量和动量分布信息, 又称为分子轨道成像技术, 作为目前唯一能够直接得到单个轨道波函数信息的实验技术, 是探测原子, 分子甚至固体物质结构性质, 相互作用的有力工具^[1-5], 对于物理, 化学, 特别是量子化学理论的发展都具有特别的意义.

值得注意的是, 电子动量谱学技术直接得到的是分角度的轨道束缚能谱信息, 需要先得到能谱上各轨道对应能峰的位置, 宽度和强度, 进而解谱才能得到各个轨道对应的电离截面的角度分布, 即电子动量分布^[2]. 因此, 精确地确定能峰的位置, 宽度和强度是特别重要的.

通过参考高分辨的光电子谱数据和理论计算的

结果, 可以直接确定能峰的位置 x_0 , 反卷积光电子谱的分辨得到自然线宽再卷积我们谱仪的仪器函数, 可以确定能峰的宽度 σ (标准差). 但是, 由于技术本身的限制, 比如入射电子束的热能散, 电源电压的波动, 以及探测器的分辨能力等, 实验所获得的电离能谱的能量分辨 (约 0.5—2 eV) 并不足以明确地分开各个峰, 甚至很多时候各个峰之间会交叠在一起, 这样我们不能自然地得到各个峰的强度 (峰面积). 为了尽可能精确地得到合理的峰强度数据, 我们采用高斯峰形来拟合各个感兴趣的能峰, 拟合后的高斯峰的峰面积作为对应能峰的峰面积.

一直以来, 我们采用数据处理软件 PeakFit 来完成拟合解谱的工作, 基本上满足需要. 可是在一些极端的情况下, 比如能峰在电离能谱上完全不能分开, PeakFit 软件包的拟合效果非常差, 给出的结果有很大的误差, 模糊了真实的物理意义. 本文尝试用 Monte-Carlo (M-C) 方法来进行曲线拟合, 完成解谱工作, 得到了更精确合理的数据处理结果.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10734040), 中国科学院知识创新重要方向性项目 (批准号: KJCX1-YW-N31) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xjun@ustc.edu.cn

2. 拟合算法

一般的来说,非线性拟合都采用最小二乘法的判据来评估拟合效果^[6]. 如果实验值为 $Y_{\text{exp}}(x)$, 用来拟合的函数为 $f(x, \mathbf{a})$, \mathbf{a} 为函数的一组参数, 定义一个标准值 χ^2 ,

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n [Y_{\text{exp}}(x) - f(x, \mathbf{a})]^2. \quad (1)$$

最小二乘法即通过不同的具体算法来优化拟合函数的参数来使标准值最小, 即

$$\frac{\delta \chi^2(\mathbf{a})}{\delta \mathbf{a}} = 0. \quad (2)$$

目前比较成熟的进行曲线拟合的算法有 Levenberg-Marquardt 算法, Simplex Method 算法, Conjugate-Gradient Method 算法等^[7]. 其中 Levenberg-Marquardt 方法得到广泛应用, PeakFit 软件包采用的也是 Levenberg-Marquardt 算法. 这些算法可以统一地描述如下:

- 1) 给定一组参数的初始估计值;
- 2) 建立一个迭代的优化算法;
- 3) 对每一次迭代得到的结果计算 χ^2 ;
- 4) 当 χ^2 小于给定值时, 结束拟合, 否则进行下一次迭代.

这类算法的优点在于对于一般的统计性好, 相对平滑的数据曲线, 收敛速度很快, 效果好, 因此得到广泛地使用.

电子动量谱学实验由于效率较低, 能量分辨上的不足, 产生的能谱统计性相对较差, 而且对于分子体系普遍存在峰叠加严重的问题, 在使用 PeakFit 软件拟合的过程中经常发现迭代计算无法继续, 而拟合峰强度上仍处于远离实验值, 或者两个临近的峰一个强度过高而另一个几乎为零的情况.

其原因在于 PeakFit 软件所用的 Levenberg-Marquardt 算法是一种综合了准牛顿方法和速降线方法的优化方法, 基本思路是沿着 χ^2 的梯度方向来寻找最小值进行拟合^[6]. 迭代过程是一个局域化的过程, 仅涉及到局部的结构, 因此对于较平滑的数据, χ^2 梯度结构简单, 迭代过程很快可以收敛到最小值, 而对于我们的峰叠加严重, 相互关联性较强的数据, χ^2 梯度空间里的结构非常复杂, 拟合很容易“困在”某一个“谷”中(一个极值而非最小值), 导致迭代的不正常结束, 因此拟合对参数的初值要求极度地敏感.

2.1. M-C 方法

为了改善这种情况, 提高解谱的精度, 另一种可行的思路是搜索算法, 即按照一定的方式遍历可能的参数值, 找出最优的一组值. 容易发现, 这种思路避免了迭代算法过程发散和偏离的危险, 遍历总会找出真实的最优解. 但是, 只是简单在参数相应的一定范围内依次搜索不同的值有着很大的局限, 如果用 M 个参数拟合, 进行 N 次尝试后, 每个参数仅仅尝试了 $N^{1/M}$ 次, 用这个值的倒数 $N^{-1/M}$ 来刻画收敛速度, 当 $M > 2$ 时, 收敛速度会迅速降低^[8]. 显然, 在大多数情况下, 我们拟合的参数比 2 大得多, 收敛速度不可忍受. Han 等人在用多个指数函数拟合光电效应(optogalvanic effect, OGE)的实验数据时, 为了解决多个指数函数之间参数关联, 导致无法拟合等困难, 在文献[8]中尝试采用 M-C 方法来进行参数遍历拟合并取得了很好的效果. 他们指出, 在理论上, M-C 方法的收敛速度是一个定值 $N^{-1/2}$, 与参数的个数无关. 更为重要的是, 通过随机行走步长的调整, 很容易克服 Levenberg-Marquardt 算法局域化的缺点, 正确地搜索到 χ^2 的最小值, 这也是新方法相对 Levenberg-Marquardt 算法的最大优势. 事实上, M-C 算法由于其采用随机抽样作为基本策略的优点在物理, 材料等很多领域都有着广泛的应用^[9-13]. 因此, 我们采用了这种 M-C 算法来搜索参数值, 用一系列高斯函数拟合电子动量谱实验得到的电离能谱.

2.2. 程序实现

具体来说, 算法是用随机行走的方法来产生大量的参数组: 从一组给定的参数初始值开始, 由一个随机数产生器产生随机数来得到一个范围一定, 正负任意的随机量, 每次在参数值 \mathbf{a} 上加上随机量, 再计算 χ^2 , 即

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n [Y_{\text{exp}}(E_i) - f(E_i, \mathbf{a})]^2, \quad (3)$$

这里 Y_{exp} 和 f 分别为 E_i 能量下的实验值和拟合计算值. 如果一次计算得到的 χ^2 小于上一次计算得到的 χ^2_{j-1} , 则接受该组参数值作为目前的最好猜测, 否则仍保留之前的猜测, 如此直到 χ^2 足够小, 或者说小于预期设定值时停止拟合过程.

我们在 Microsoft Visual Basic .NET 2003 环境下完成了具体的拟合程序, 为了简单起见, 内在的拟合

函数固定选择为面积型高斯函数, 高斯函数(面积型)的表达式

$$G(x) = \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2\right], \quad (4)$$

参数 A_0 , x_0 和 σ 分别表示该高斯峰的面积, 中心位置和宽度(标准差). 拟合时根据峰的个数 N 选择一组高斯函数

$$f(E) = \sum_{i=1}^N G(E, (A_{0i}, E_{0i}, \sigma_i)). \quad (5)$$

实际操作时, 仪器函数已知, 根据引言中的方法确定高斯峰的位置 E_0 , 宽度 σ , 固定这些参数, 拟合峰的强度, 也就是面积 A_0 .

3. 程序使用与结果评估

我们首先利用 M-C 算法新程序处理了 Yan 等人^[14] 已经发表的乙胺分子的三个内价轨道数据, 验证了新程序的可靠性. 进而利用新算法程序处理了 CF_2Br_2 分子的价壳层动量谱实验数据, 通过得到的动量分布信息指认了最外价壳层的四个电子轨道的能量次序, 并与使用 Levenberg-Marquardt 算法的 PeakFit 软件的处理结果进行了比较.

3.1. 乙胺分子内价壳层电子轨道 4a, 5a, 6a 的束缚能谱和动量谱

乙胺分子的三个内价壳层电子轨道 4a, 5a, 6a 能级间隔较大 ($> 3 \text{ eV}$), 在能谱上可以分开, 用 PeakFit 解谱得到了很好的结果^[14], 因此用来对比验证新方法的可靠性是很合适的.

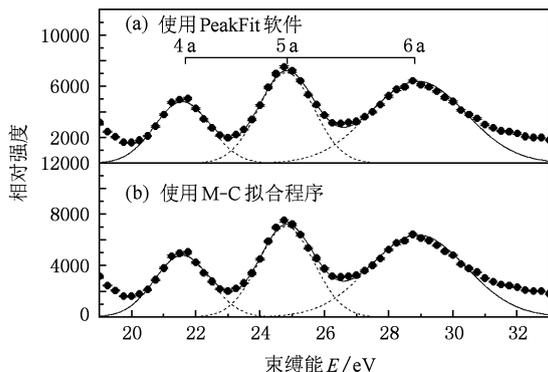


图 1 乙胺分子电离能谱 (a)用 PeakFit 软件拟合; (b)用 M-C 程序拟合

图 1(a)和(b)分别是利用 PeakFit 软件和 M-C 拟合程序对这三个轨道束缚能谱的拟合结果, 对比两种方法得到的结果, 二者几乎完全一样, 经计算, 能峰面积差别小于能峰面积统计误差的十分之一, 完全不影响结论的确定性.

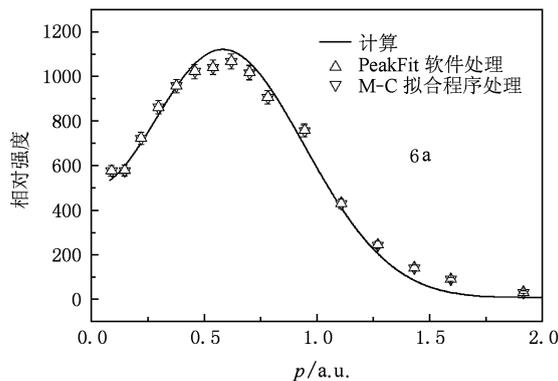


图 2 分别用 PeakFit 软件和 M-C 程序处理得到的 6a 轨道动量谱

进一步得到了这三个轨道的电子动量分布, 以 6a 轨道的动量分布为例(图 2), 两种方法得到的动量分布实验点完全重合, 并与理论计算得到的动量谱(采用 B3LYP 方法/aug-cc-pVTZ 基组)符合得较好. 这充分说明了新的 M-C 算法程序能够可靠地完成电子动量分布实验的数据处理, 得到真实的物理信息.

3.2. CF_2Br_2 分子的外价壳层电子轨道排序

因为不同对称性的分子轨道动量分布不同, 电子动量谱学实验的一个重要应用就是利用分子轨道的动量分布特征来指认标定价壳层电子轨道的能级排序.

二氟二溴甲烷 (CF_2Br_2) 属于氟利昂的一种, 常用于灭火剂和制冷剂, 受紫外线照射分解会破坏臭氧层, 因此引起许多实验学家对其电子结构研究的兴趣. 但是二氟二溴甲烷的最外层四个轨道排序仍然是不清楚的, 根据光电谱实验给出的结果^[15,16], 四个轨道从外到内标定为 $4b_2$, $2a_2$, $4b_1$ 和 $6a_1$, 而根据我们用外价壳层格林函数方法 (OVGF) 和 Hartree-Fock 方法 (HF) (采用 aug-cc-pVTZ 基组) 计算电离能得到的结果, 给出的标定为 $4b_2$, $2a_2$, $4b_1$ 和 $6a_1$. 如表 1 所示.

首先我们通过二氟二溴甲烷的动量谱学实验, 直接得到了它的电离能谱. 我们只分析能谱中涉及到四个轨道的第一个大包. 由于能量分辨的限制

(约 1.2 eV), 前四个轨道和第五个轨道 $3a_2$ 交叠在一起构成了一个大包. 我们参考光电子谱实验和理论计算定出的峰位和半宽分别用商用拟合软件 PeakFit 和我们的 M-C 新程序对峰面积参数进行拟合.

表 1 CF_2Br_2 分子前四个轨道的能级标识

光电子谱学实验		理论计算	
HeI 光源 ^[15]	HeI/HeII 光源 ^[16]	HF/ aug-cc-pVTZ	OVGF/aug-cc-pVTZ
$4b_2$ (11.18 *)	$4b_2$ (11.17)	$4b_2$ (11.65)	$4b_2$ (11.100)
$4b_1$ (11.59)	$4b_1$ (11.56)	$2a_2$ (12.34)	$2a_2$ (11.494)
$2a_2$ (12.02)	$2a_2$ (12.06)	$4b_1$ (12.67)	$4b_1$ (12.009)
$6a_1$ (12.39)	$6a_1$ (12.41)	$6a_1$ (13.00)	$6a_1$ (12.319)

* 括号内为电离能值, 单位为 eV.

用 PeakFit 拟合时, 因为前四个轨道交叠的太严重, 有很强的相互关联, 如果对每个轨道分别采用独立的高斯峰进行拟合, 无论给出什么样的初值, 都会停止拟合过程, 或者拟合发散, 某一个或两个峰的强度最终趋于零. 为了解决这一问题, 只能将第一第二和第三第四轨道分别用一个高斯峰来拟合, 高斯峰的位置给在光电子谱标定的两个峰位置的中点. 拟合出的电离能谱如图 3(a), 图中标出的 a, b, c 三个位置分别为第一第二轨道的和, 第三第四轨道的和以及 $3a_2$ 轨道.

而用 M-C 程序拟合, 我们直接用四个独立的高斯峰对前四个轨道进行了拟合, 直接得到了合理的

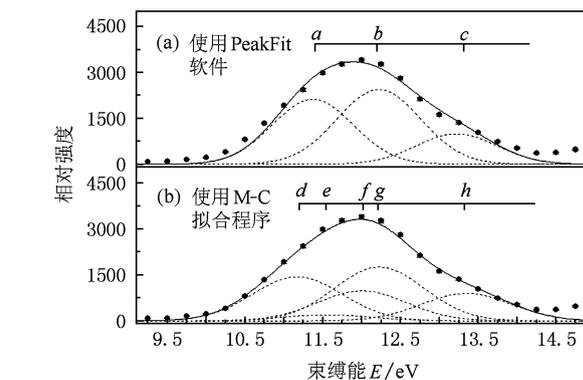
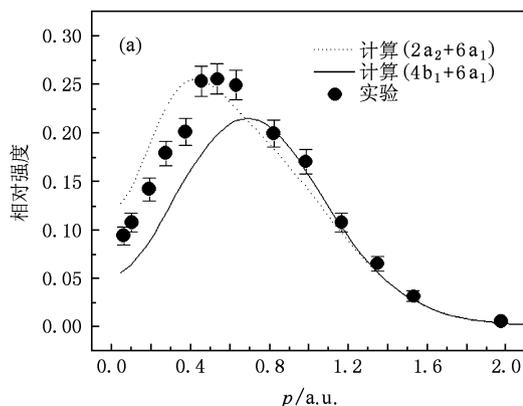


图 3 CF_2Br_2 分子电离能谱 (a) 用 PeakFit 软件拟合; (b) 用 M-C 程序拟合

收敛的结果, 初步显示出了在这种情况下新算法优于 Levenberg-Marquardt 算法的性能, 电离能谱如图 3(b), 图中标出的 d, e, f, g, h 分别为第一, 二, 三, 四和 $3a_2$ 轨道.

对不同角度的电离能谱分别进行以上拟合过程, 得到各轨道高斯峰的峰面积(计数), 统计每个轨道的不同角度的峰面积, 并把角度转化为相应的动量, 就得到了该轨道的动量(角度)分布^[2].

用 PeakFit 软件拟合解谱得到的动量谱如图 4 所示.

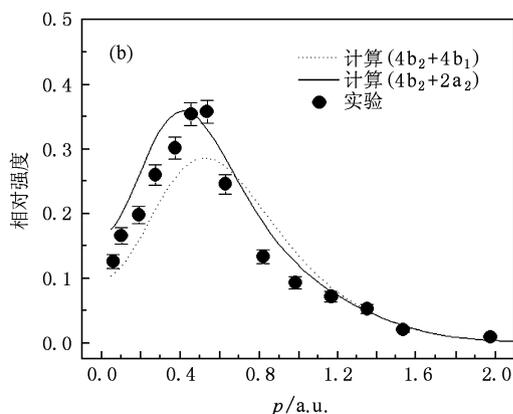


图 4 PeakFit 软件处理得到的动量谱 (a) 图 1 中 a 峰对应轨道; (b) 图 1 中 b 峰对应轨道

理论动量谱分别用 $4b_2 + 2a_2$ 和 $4b_2 + 4b_1$, 与 $4b_1 + 6a_1$ 和 $2a_2 + 6a_1$ 的和轨道谱(采用 B3LYP 方法/aug-cc-pVTZ 基组), 卷积了谱仪的动量分辨后经过归一化也放在图中作为比较(图中的实线和虚线). 可以发现, 不同的轨道加和得到的理论动量谱主要的差别在低动量端 (< 0.7 a.u.). 对图 4(a),

$4b_2 + 2a_2$ 在低动量端要高于 $4b_2 + 4b_1$, 而实验点在高动量端与两个理论谱都符合得较好, 而在低动量端却出于两条理论谱之间, 与两条符合得都不好; 而对图 4(b), 理论谱的情况与图 4(a) 类似, 实验点在高动量端符合较好, 在中间要小于理论谱, 在低动量端却仍处于两条理论谱之间. 两个图中的实验谱和

理论谱的符合情况没有显示出实验结果支持或倾向于支持那一种轨道排序. 分析原因在于电离能谱采用一个高斯峰拟合两个相邻的轨道的方式会妨碍获得真实的峰面积, 把两个独立的, 不同的轨道作为一个混合关联的整体破坏了结果的可靠性, 而且即使这样拟合, 由于两个高斯峰的间距仍然很小, 只有

0.9 eV, 两个峰仍叠加得很严重, 拟合过程中采用不同的初值得到的结果也有小幅的差别, 带来结果的不可靠性.

用 M-C 程序拟合解谱得到的动量谱如图 5 所示.

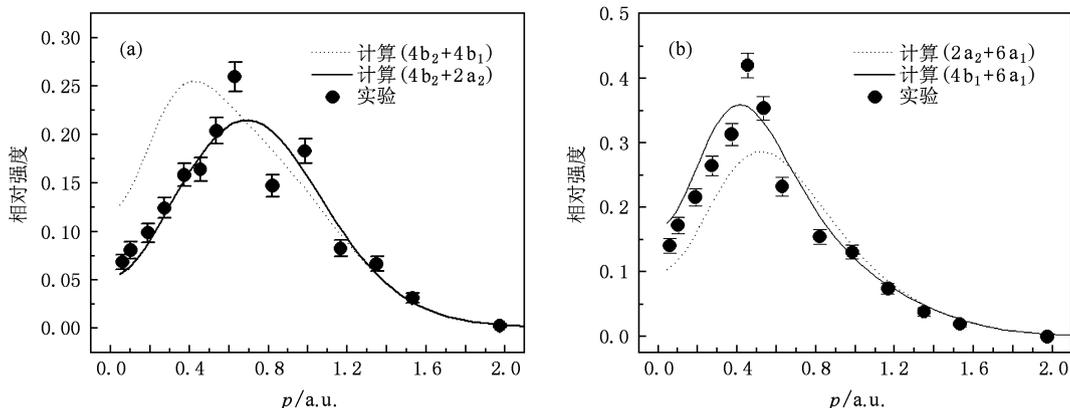


图 5 M-C 程序处理得到的动量谱 (a) 图 1 中 $d+e$ 峰对应轨道; (b) 图 1 中 $f+g$ 峰对应轨道

作为对比的动量理论谱同图 4. 显然, 对图 5 (a), 除了中间的两个点外, 实验谱在高动量端和低动量端都与 $4b_2+2a_2$ 的理论动量谱符合得很好, 而对图 5 (b), 实验谱与理论谱在高动量端符合得很好, 而在低动量端, 实验点符合得不太好, 但更靠近 $4b_1+6a_1$ 的理论动量谱, 同样的中间有两个点远离两条理论谱. 两个图中中间的这种跳点并没有明显的偏向性, 高低都有. 需要说明的是, 图中实验点的误差棒只包含了统计误差, 所以这样的跳点很可能来自于实验数据统计性不够高带来的解谱误差. 很明显这些误差并不影响我们的结论, 解谱所得的实验结果强烈的支持 $4b_2, 2a_2, 4b_1$ 和 $6a_1$ 的轨道排序, 与 Hartree-Fock 和 OVGf 的计算结果符合, 纠正了光电子谱的指认.

3.3. 效果评估

我们进一步对新方法得到的解谱结果和 PeakFit 解谱得到的结果进行了比较. 计算解谱得到的动量谱强度数据和理论动量谱强度的差值 Δ , 并用直线拟合这个差值数据. 如果实验动量谱和理论动量谱完全符合, 这个差值即为 $x=0$ 的一条直线, 由于实际的动量谱包含了统计误差和解谱误差, 所以这个差值应该分布在 $x=0$ 的附近. 我们选择两个指标来评估解谱的效果, 分别是直线的斜率 k 和所

谓的方程调整确定系数 adjusted R^2 , 该系数在统计学中用来标示拟合函数对数据的解释能力^[17]. 简单地说, 这个指标取值在 0 到 1 之间, 越接近 1, 函数对数据的解释能力越好, 函数与数据的符合越好. 这样, 对我们的数据来说, 首先, 实验动量谱越合理, 总体趋势上越接近理论谱, 这个差值拟合出的直线斜率 k 越接近 0; 其次, 在此基础上考虑到每个实验点的误差, 如果数据的统计性越好, 误差越小, 差值拟合直线的 adjusted R^2 值越接近 1.

以前两个轨道 ($4b_2+2a_2$) 的动量谱为例, 拟合结果如图 6 所示.

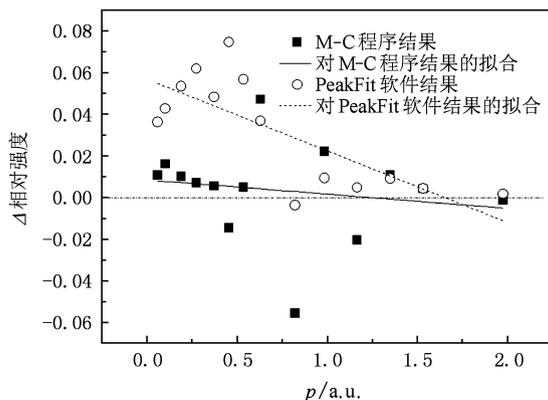


图 6 $4b_2+2a_2$ 轨道和动量谱理论和实验差值 Δ 的拟合结果 (分别使用 M-C 程序和 PeakFit 软件)

分别计算两条拟合直线的指标 k 和 adjusted R^2 , 见表 2.

表 2 拟合直线的参量 k 和 adjusted R^2 结果

	M-C	PeakFit
k	-0.006	-0.0344
adjusted R^2	0.05149	0.55339

从表中可以看出, 在使用 M-C 拟合程序后, k 明显减小, 只有使用 PeakFit 软件的 17.4%, 在趋势上实验动量谱与理论动量谱更接近, 显然也更加合理, 说明程序相比 PeakFit 软件在拟合这种困难情形时有很大的优势. 从另一个参量 adjusted R^2 的比较来看, 使用 M-C 程序的参量值比使用 PeakFit 软件要小得多. 这其实就是图 4 中看到的跳点带来的影响, 这几个值偏离理论值太多, 导致这几个跳点的数据大幅偏离拟合出的直线. 如果能够提高实验的效率, 提高数据累积量, 使统计性更好, 可以预期这样的跳

点是能够减少甚至避免的. 就目前来说, 因为这个偏差不是程序本身带来的, 不影响我们评估 M-C 拟合程序的拟合能力.

4. 结 论

通过仔细地比较分析, 我们认为这个新的 M-C 拟合程序对于实验电离能谱中能峰严重叠加关联的情况提供了相比之前使用的基于 Levenberg-Marquardt 算法的 PeakFit 软件更强的拟合能力, 由此得到的动量谱更真实可靠. 通过新程序的帮助, 我们对 CF_2Br_2 分子外价壳层四个轨道的排序做出了重新认定, 指出了之前光电电子谱方法的指认错误. 这个 M-C 程序作为对新方法的一个尝试, 以后可以通过进一步的优化改进, 提高拟合效率和能力. 另外, 程序可以很容易地更换其他的函数线形, 胜任更多的拟合解谱任务, 具有很好的扩展性.

- [1] Xu K Z 1998 *Physics* **12** 737 (in Chinese) [徐克尊 1998 物理 **12** 737]
- [2] Weigold E, McCarthy I E 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers)
- [3] Yang B X, Chen X J, Pang W N, Chen M H, Zhang F, Tian B L, Xu K Z 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 862 (in Chinese) [杨炳忻、陈向军、庞文宁、陈森华、张芳、田宝利、徐克尊 1997 物理学报 **46** 862]
- [4] Wu X J, Chen X J, Chen L Q, Wu F, Yang X F, Li Z J, Shan X, Zhen Y Y, Xu K Z 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1649
- [5] Zhang S F, Ning C G, Huang Y R, Liu K, Deng J K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2382 (in Chinese) [张书峰、宁传刚、黄艳茹、刘昆、邓景康 2009 物理学报 **58** 2382]
- [6] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 1992 *Numerical Recipes in C* (New York: Cambridge Univ. Press) p657—661
- [7] He G Y 2002 *The Popular Numerical Recipes in Visual Basic* (Beijing: Science Press) p481—527 (in Chinese) [何光渝 2002 *Visual Basic 常用数值算法集* (北京: 科学出版社) 第 481—527 页]
- [8] Han X L, Pozdin V, Haridass C, Misra P 2007 *J. Inf. Comput. Sci.* **4** 525
- [9] Guan Z Q, Xue Y P, Lin H, He G L, Wu C X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 460 (in Chinese) [关治强、薛岩频、林海、何贵丽、吴晨旭 2006 物理学报 **55** 460]
- [10] Shi W, Jia W L, Ji W L, Liu K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6334 (in Chinese) [施卫、贾婉丽、纪卫莉、刘锴 2007 物理学报 **56** 6334]
- [11] Teng J, Hong W, Zhao Z Q, Wu S C, Qin X Z, He Y L, Gu Y Q, Ding Y K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1635 (in Chinese) [滕建、洪伟、赵宗清、巫顺超、秦孝尊、何颖玲、谷渝秋、丁永坤 2009 物理学报 **58** 1635]
- [12] Wang H, Zhang Y, Dou S X, Wang P Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1513
- [13] Wang Z F, Chen L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2048
- [14] Yan M, Shan X, Wu F, Xue X X, Wang K D, Xu K Z, Chen X J 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 507
- [15] Doucet J, Gilbert R 1975 *J. Chem. Phys.* **82** 366
- [16] Cvitac T, Klasinc L, Novak I, Gusten H 1980 *Int. J. Quantum. Chem.* **14** 305
- [17] Guo Z G 1999 *The Methods of Social Statistics and Analysis - Application of SPSS* (Beijing: China Renmin University Press) p36 (in Chinese) [郭志刚 1999 社会统计分析方法——SPSS 软件应用 (北京: 中国人民大学出版社) 第 36 页]

Monte-Carlo fitting and its application in electron momentum spectroscopy data processing^{*}

Zhang Zhe¹⁾ Kyle Oberfell²⁾ Xianming L. Han²⁾ Chen Xiang-Jun^{1)†}

1) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*Department of Physics & Astronomy, Butler University, Indianapolis, IN 46208, USA*)

(Received 23 April 2009; revised manuscript received 4 June 2009)

Abstract

A new Monte-Carlo (M-C) curve fitting algorithm which is more stable than other iterative fitting algorithms is presented, and it is used to improve the unsatisfactory fitting results of the data of electron momentum spectroscopy (EMS) experiment due to the serious overlap of adjacent peaks of orbital energy resulting from the poor energy resolution. The VB program of this method has been compiled. The results of EMS data of CF_2Br_2 using the M-C program is compared with the one using PeakFit software, which is based on Levenberg-Marquardt algorithm, and shows much better effect. Furthermore, the ordering of the four outer valence orbitals ($4b_2$, $2a_2$, $4b_1$ and $6a_1$) has been assigned, which supports the conclusion of the Hartree-Fock and OVGf calculation and revises the assignment using PES.

Keywords: electron momentum spectroscopy, Monte-Carlo method, dibromodifluoromethane, orbitals ordering

PACC: 3480D, 0650

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10734040) and CAS Knowledge Promotion Project (Grant No. KJCX1-YW-N31).

[†] Corresponding author. E-mail: xjun@ustc.edu.cn